



TITLE:

# 人絹用パルプ中のマンノース残基について

AUTHOR(S):

越島, 哲夫; 北尾, 弘一郎; 舘, 勇

---

CITATION:

越島, 哲夫 ...[et al]. 人絹用パルプ中のマンノース残基について. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1958, 19: 19-28

ISSUE DATE:

1958-02

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52846>

RIGHT:

## 人絹用パルプ中のマンノース残基について

木材化学第一研究室 越 島 哲 夫・北尾弘一郎・館 勇

(昭和32年12月24日受理)

### Tetsuo, KOSHIIJIMA, Koichiro KITAO and Isamu TACHI : Mannose Residues in Dissolving Pulp

木材中のマンノース残基は、これが均質な多糖類を構成すると云う意味でマンナンと呼ばれている。このものは針葉樹材には約10%存在するが、広葉樹材には1~2%しか含まれない特異な糖であつて精製パルプ中にまで可成りの量が残留し所謂, resistant hemicellulose の主体をなす。現在溶解用パルプは大部分が針葉樹材から製造されているから、この“マンナン”が種々の障害を起すことが報告されている<sup>1)2)3)4)</sup>。

一方“マンナン”は他の木材ヘミセルロールと異つて酸加水分解及びアルカリ抽出に強い抵抗性をもつことが古くから知られて居り, Sherrard 及び Blanco<sup>5)</sup> はこれがセルロース自体に結合するものと考え Bertrand の“mannocellulose”説<sup>6)</sup> を支持した。Wise 及び Ratliff<sup>7)</sup> の実験結果も slash pine のアセトリゼート中で“マンナン”がセロデキストリン部に存在する事を示している。之に反して1928年に Hess 及び Lüdtke<sup>8)</sup> は spruce の亜硫酸パルプからその銅アンモニア溶液の分別沈澱によつて純粋な“マンナン”を分離し、之が象牙椰子マンナンと極めて類似していることをそのX線廻折及び比旋光度から認めたと発表した。又 Husemann<sup>9)</sup> も spruce のホロセルロースからアルカリで抽出したものをアルコールで分別沈澱させ Hess 等の報告した値に近い旋光度を示すフラクションを得、之をマンナンと考えたが、マンノースの定量は行つていない。その後 Yundt<sup>10)</sup> は結晶キシランを得たと同様な方法で“マンナン”の結晶を得たが、マンナン含量は50%であつたと云う。従つて Hess 及び Lüdtke 以来純粋のマンナンは分離されて居らず、その木材中に於ける存在は多分に疑問の余地がある。

この実験はマンノース残基が精製された木材セルロース製品中で如何なる状態で存在するかを知る為に行つたものである。

試料として用いた人絹パルプは山陽パルプ岩国工場から寄贈を受けたもので原木はアカマツである。之を10%アルカリで抽出し、各フラクションの“マンナン”の分布を調べた結果を第1表に示す。ここに云う $\beta$ -セルロースは10% NaOH に可溶で、中和に際し沈澱するものを、 $\gamma$ -セルロースは可溶部分を指し、従つて $\alpha$ -セルロースはその残渣を意味する。 $\beta$ -セルロースの収量は NaOH の濃度8~10%附近が最高であるからこの濃度を選んだ。 $\beta$ -セルロース-2, -3 及び-4は $\alpha$ -セルロースを連続アルカリ抽出したとき生成する $\beta$ -セルロースである。亜硫酸パルプ(第1表参照)から得た $\gamma$ -セルロースはパルプを予め稀アルカリで処理した後、抽出したもので“マンナン”及びペントザンに関して人絹パルプの $\gamma$ -セルロースに略々等しい組成をもつ。第1表からわかることは、(1)パルプの低分子部分に“マンナン”が多いこと。しか

Table 1. Distribution of "Mannan" and Pentosan in  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -Cellulose.

	Yield, %	"Mannan" <sup>a)</sup> content, %	Pentosan <sup>e)</sup> content, %
Dissolving pulp <sup>a)</sup>	—	6.19	2.66
$\alpha$ -Cellulose	91.1	4.04	—
$\beta$ -Cellulose	4.44	11.9	5.47
$\beta$ -Cellulose-2	1.65	26.5	—
$\beta$ -Cellulose-3	0.32	15.5	—
$\beta$ -Cellulose-4	0.07	37.9	—
$\gamma$ -Cellulose	0.37	24.6	50.3
$\gamma$ -Cellulose-2 <sup>f)</sup>	0.07	26.5	53.0
Sulphite pulp <sup>b)</sup>	50.2	8.24	5.22
$\gamma$ -Cellulose <sup>c)</sup>	4.63	21.9	49.4

a) Manufactured at Sanyo Pulp Co. Ltd., Japan.

b) Laboratory prepared pulp.

c) Prepared from the sulphite pulp extracted previously with 2% sodium hydroxide solution.

d) Determined by Hägglund's method.

e) By the TAPPI Standard Method.

f)  $\gamma$ -Cellulose extracted from  $\alpha$ -cellulose accompanied with  $\beta$ -cellulose-2.

し(2)パルプ全体の“マンナン”の2/3は $\alpha$ -セルロースに残留すること。(3)パルプ中のペントザン量は“マンナン”の約半量であるにも拘わらず、 $\gamma$ -セルロースでさえペントザン量の半分の“マンナン”を含むに過ぎないこと。(4) $\alpha$ -セルロースを連続抽出すると得られる $\beta$ -セルロースの“マンナン”含量は次第に増加する傾向にあること等である。之を要するに“マンナン”はアルカリ抽出に際し“ペントザン”と著しく異つて大きい抵抗性を示すことが明である。

一方 Rånby<sup>11)</sup>によれば $\beta$ -セルロースは $\alpha$ -セルロースと同じ結晶格子を持つからパルプ蒸解中にセルロースが崩壊して生成したものであり、又 $\gamma$ -セルロースはフィブリル

間隙を埋める無定形の物質で所謂ヘミセルロースと同一のもの或は類似の物質であるからこの両者は根本的に異なる由来をもつと考へてよいと思はれる。“マンナン”はこの両方に存在するから夫々異つた状態にある事が予想されるので之等を Hess 及び Lüdtke<sup>8)</sup>の方法に準じて分別沈澱を行い“マンナン”，セルロース及びキシランの各フラクションに分けた。(第2表)

この時用いた $\beta$ -セルロースは人絹パルプより調製したものであるが、 $\gamma$ -セルロースの収量が極めて少いので別にアカマツから得た亜硫酸パルプから $\gamma$ -セルロースを抽出して用いた。この $\gamma$ -セルロースと人絹パルプの $\gamma$ -セルロースの“マンナン”含量の差は“マンナン”フラクションの組成に影響を与えるものでないと考えられる。 $\beta$ -セルロースの分別沈澱によつてセルロース及びキシランフラクションは、略満足な結果を以て分離出来るが“マンナン”フラクションは大量のグルコースを伴ひ之は精製を繰返しても全く除去出来ずその組成は一定である。 $\gamma$ -セルロースの場合、之はセルロースフラクションを持たないがやはり“マンナン”フラクションは著量のグルコースを含む。この二つの“マンナン”フラクションは組成の上では $\beta$ -セルロースから得たものはマンノースとグルコースの比が1:1.5であるのに対し $\gamma$ -セルロースから調製したものは略1:1である点及び $\gamma$ -セルロースの“マンナン”フラクションが $\beta$ -セルロースのそれより幾分キシロースが多い点だけが異なる。しかしこれらの“マンナン”フラクションは銅アンモニア溶液から分別する際の挙動及び酸加水分解に対する抵抗性は著し

Table 2. The Sugar Compositions of Various Fractions Obtained from  $\beta$ - and  $\gamma$ -Cellulose Using the Hess and Lüdtkke's Procedure

Original material	Fraction	Yield, <sup>g)</sup> %	Mannan content calcd. from the amount of the ph- enylhydrazone, %	Sugar composition, <sup>a)</sup> %		
				Mannose	Glucose	Xylose
$\beta$ -Cellulose	Mannan fr. <sup>a)</sup>	13.3	39.1	38.0	59.0	3.0
	Mannan fr. <sup>b)</sup>	8.0	40.8	39.5	58.5	2.0
	Mannan fr. <sup>c)</sup>	3.8	40.8	38.5	59.5	2.0
	Cellulose fr. <sup>a)</sup>	60.6	6.9	6.0	88.6	5.4
	Xylan fr. <sup>c)</sup>	7.3	0	Pentosan, <sup>e)</sup> 74.7%		
$\gamma$ -Cellulose	Mannan fr. <sup>c)</sup>	8.2	50.6	50.0	44.9	5.1
	Xylan fr. <sup>c)</sup>	29.2	—	Pentosan, <sup>e)</sup> 75.1% Uronic anhydride, <sup>f)</sup> 20.1%		

a) Crude material.

b) Refined fraction.

c) Two-times refined fraction.

d) Determined paperchromatographically.

e) By the TAPPI Standard Method.

f) By Browning's procedure.<sup>19)</sup>

g) Based on the original material.

く相違する。即ち、共に銅アンモニア溶液からアルカリによつてゼラチン様の銅ナトリウムコムプレックスとして沈澱して来るが  $\beta$ -セルロースの“マンナン”フラクションは Hess 等の報告<sup>8)</sup>とは異つて水に溶解せず、醋酸で中和すると無定形の沈澱となる。これはセルロースフラクションと全く同様な性質である。之に反し  $\gamma$ -セルロースのマンナンフラクションは容易に水に溶け中和に際し粘稠な溶液となり、アルコールを加へて初めて沈降する。この点キシランフラクションによく類似する。又  $\beta$ -セルロースの“マンナン”フラクションは蟻酸及び稀硫酸ではその 2/3 より水解しない。完全加水分解を行う為には 72%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いねばならないが  $\gamma$ -セルロースの“マンナン”フラクションは蟻酸で容易に水解出来る。之を要するに  $\beta$ -セルロースの“マンナン”フラクションはセルロースに、 $\gamma$ -セルロースのそれはヘミセルロースによく類似する性質をもつと考へられる。

しかしながら之等の“マンナン”フラクションが有する大量のグルコースは何に由来するものか明かでない。特に  $\beta$ -セルロースの“マンナン”フラクションではその性質がセルロースによく似ている点からセルロース自体と密接な関係があることが予想される。若しもマンノースのみからなる多糖類マンナンがセルロース部分に吸着しているとすれば、マンナン部分はより低分子であることが推定されるから部分加水分解によつてその初期に除去されてゆくと考へられる。第3表は市販の蟻酸を用いて  $\beta$ -セルロースの“マンナン”フラクションを部分加水分解した結果である。

この結果からキシロース部分は水解の初期に大量に除去されるがマンノースとグルコースは

Table 3. The Amounts of Glucose, Mannose and Xylose Found in the Hydrolyzate of "Mannan" Fraction Obtained from  $\beta$ -Cellulose

Rate of hydrolysis, <sup>a)</sup> %	Glucose, %	Mannose, %	Xylose, %	Ratio of mannose to glucose
Crude material				
30.6	41.8	47.7	10.5	1.14
40.6	46.7	45.3	8.0	0.97
52.7	47.6	46.7	5.7	0.98
66.0	48.6	47.7	3.7	0.98
Refined fraction				
67.2	47.4	49.3	3.3	1.04
Two-times refined fraction				
67.0	48.0	49.0	3.0	1.02

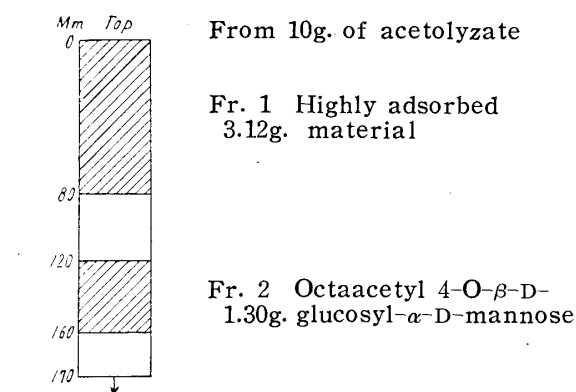
a) Determined by iodometry.<sup>23)</sup>

常に同じ割合で分解を受けることがわかる。加水分解度67%の場合の残渣を72% $H_2SO_4$ で水解してペーパークロマトグラフィーによつて構成糖をみると大部分がグルコースである。従つて $\beta$ -セルロースの“マンナン”フラクション中の易加水分解部分も $\gamma$ -セルロースの“マンナン”フラクションと同様マンノース：グルコースの比が1：1の組成をもつと考へられる。

以上の結果を総合すると $\gamma$ -セルロースの“マンナン”フラクション中にマンノース残基と略等量に存在するグルコース残基は崩壊したセルロース部分に由来するものではない、即ち純粋のマンナンとセルロースが $\gamma$ -セルロースの“マンナン”フラクションを形成しているのではないと推論される。何故ならば1-4, $\beta$ 結合をなすグルコースからなる寡糖類は cellohexaose<sup>12)</sup>で既に冷水に難溶であるが $\gamma$ -セルロース自体が水に可溶部分であり又この“マンナン”フラクションはセルロースフラクションを持たない。従つて $\gamma$ -セルロースの“マンナン”フラクションはマンノース基とグルコース基の略等量から成る異質性の多糖類、即ちグルコマンナンを主成分とするものと推定した。 $\beta$ -セルロースの“マンナン”フラクションではこのグルコマンナンが崩壊したセルロース部分に恐らく吸着されたもので、共存するキシロースもその量が少いこと及び部分加水分解の初期に除かれることからやはりキシランの吸着したものと考へる方が妥当と思われる。

上述のグルコマンナンの仮定に実験的根拠を与える為試料として用いた人絹パルプを醋化分解し、生成する寡糖類のアセテートからグルコースとマンノースから成る二糖類を検索した。この際、大量のセロビオースが生成することが予想されるからこれが結晶として析出する条件下で醋化分解を行いその母液を試料としてマンノース残基の濃度を8.5%に上げる事が出来た。これを Wolfrom<sup>13)</sup>の方法に従つてマグネソール・カラム上に分別し図1の如きクロマトグラムを得た。用いた展開剤はベンゼン—*t*-ブタノール 65：1のもので実験の部に述べた条件下では残留するセロビオースを主体とする二糖類及び単糖類はカラム外に溶出(Ef)し、高分子部分(Fr. 1)(之は更に数層に分離したが境界が不明瞭なので一つにまとめて図示し

Fig. 1 Chromatographic Pattern of Magnesol-Celite Column



## Chromatographic condition

Adsorbed substance : Dissolving pulp acetolyzate (1g.)

Adsorbent : Magnesol-Celite 5 : 1 (100g.)

Developer : Benzene-t-butanol 65 : 1 (1l)

ることが明かである。グルコマンナンが精製パルプ中で如何なる構造をもち、又セルロースとどの様な関係にあるかを推定することは困難であるが亜硫酸パルプ廃液中に存在するマンノースがグルコースに較べて極めて多量であること、及び最近発表された Timell<sup>16)</sup> 等の報文か

た) より下方に離れてエピセロビオースの層 (Fr. 2) が認められる。α-エピセロビオースオクタアセテート (Octaacetyl 4-O-β-D-glucosyl-α-D-mannose) は Fr. 2 のエタノール溶液から短針状結晶として得られた。Brauns<sup>14)</sup> がセロビオースオクタアセテートから合成したものと共に分析値を第4表に示す。この二糖類は shash pine の木粉から昨年 Anthi<sup>15)</sup> によつて初めて単離されたがその収量は約 0.3%と報告されている。我々が人絹パルプから得たものは試料に対し約 3%であるから元のパルプに対して約 2%位となる。Anthiの結果と比較すると人絹パルプの中の相当量のマンノース基が蒸解及び精製工程に耐えて、そのグルコース基との結合を保持す

Table 4. Constants of Crystalline Sugar Acetates Isolated from Dissolving Pulp Acetolyzate (10 G.) by "Magnesol" Chromatographic Procedure

	Octaacetyl 4-O-β-D-glucosyl-α-D-mannose		α-Cellobiose Octaacetate	
	Acetate obtained from Fr. 2	Data of Brauns	Acetate obtained from Ef.	Data of Wolf <sup>b)</sup>
Yield, mg.	291	—	1933	—
M. P., °C.	201.5-203	202-203	223-224	225-226
$[\alpha]_D^{20}$	+36.1	+36.2	+39.4	+39.6
MW. Found (Rast) <sup>a)</sup>	745	736, 622	750	750
Calcd.	679		679	
C Found	49.47	49.58	49.88	—
Calcd.	49.56		49.56	
H Found.	5.65	5.62	5.71	—
Calcd.	5.64		5.64	
M.P. of Chlorohepta-acetyl deriv.	171-172	172	194-195	195 (Hardt-Stremayr)

a) Cf. literature 21).

b) Cf. literature 22).

ら木材中ではこのグルコマンナンを構成するマンノースはグルコースに対して3～4倍或はそれ以上の比率で存在し、蒸解中に主としてマンノース部分が次第に除去されてゆくものと考えられることは出来る。

## 実 験 の 部

### $\beta$ -及び $\gamma$ -セルロースの調製

市販人絹パルプ 300 g を水素ガス気流下で10% NaOH 溶液(1.8 l) により20時間抽出した。泥状のパルプは計算量の醋酸(260 ml) を含む容器中に冷却しつつ汙過、同じアルカリ溶液(750 ml) で洗滌した。洗液及び汙液の pH はこの時5.9～6.0となる。 $\beta$ -セルロースの白色無定形沈澱の上澄は減圧下に濃縮して醋酸ソーダの結晶を析出させて後二倍量のアルコールを加えて  $\gamma$ -セルロースの沈澱を得た。 $\beta$ -セルロースの懸濁液は水(1500 ml) 及び少量のトルオールを加えて激しく攪拌し上澄を除いた。この操作を更に繰返すことにより可溶性部分を分離した。 $\beta$ -及び  $\gamma$ -セルロースは遠心分離し、醋酸及び水を無水メタノールで置換し、後、エーテルで洗滌、塩化カルシウム上に室温で乾燥した。抽出残渣を  $\alpha$ -セルロースとした。

別に実験室でアカマツより得た亜硫酸パルプ ( $\text{SO}_2$ , 5.0%, CaO, 1.4%, 135°C) から  $\gamma$ -セルロースを調製した。

亜塩素酸ソーダで漂白したパルプを予め2% NaOH 溶液で抽出し、残渣を8% NaOH 溶液で3回連続抽出した。中和に際し生成する少量の  $\beta$ -セルロースを汙別し、汙液は上記の如く処理して  $\gamma$ -セルロースを得た。2% NaOH 抽出物は、6.71%の“マンナン”を含む。

### ペーパークロマトグラフィーによる糖の定量

東洋汙紙 No. 50 (20×40 cm) 上に7ヶ所に試料を塗布し、之を n-ブタノール-エタノール-水 (40:11:19) (v/v) で三重に展開した。展開終了後、各々が試料一ヶを含む7ヶのストリップに汙紙を切断し、一つをきにアニリン・ハイドロゼンフタレートで発色させ、未発色の部分のスポットの位置を推定した。この部分を切り取り、水又は展開剤で糖を溶出させたものを減圧下に蒸発、乾燥させ、之に1 ml の水及び所要の発色剤を加えてベックマン光電分光々度計で比色定量した。発色剤としてグルコース及びマンノースにはアンスロン<sup>17)</sup>、キシロースにはオルシノール<sup>18)</sup> を用い夫々 620 m $\mu$ , 及び 660 m $\mu$  で吸光度を測定した。図2は標準糖を用いた検量曲線で 10～50  $\mu\text{g/ml}$  の範囲では吸光度と濃度は比例する。糖組成の定量値は、試料を完全加水分解して得られた、単糖類の全量に対する百分率として示し、別にマンノースのみをヒドラゾンとして定量した値を以つて結果を確認した。三重に展開した場合、汙紙成分にする影響は無視し得る。標準糖を用いて得た結果は次の如くであつた。

マンノース, 35.2  $\mu\text{g}$  : obsv., 35.0, 35.0, 42.0  $\mu\text{g}$  ; グルコース 29.9  $\mu\text{g}$  : obsv., 31.8, 32.0, 30.5  $\mu\text{g}$  ; キシロース 35.2  $\mu\text{g}$  : obsv, 36.7, 36.7, 36.7  $\mu\text{g}$ .

### $\beta$ -セルロースの分別

#### a) “マンナン”フラクション

3.84 g の  $\beta$ -セルロースを予め、少量の水で湿らせて、之に銅アンモニア溶液(100 ml) (Cu, 21.5 %, ) を加へ器中の空気をアンモニアガスを伴つた水素ガスで置換後、密栓して完全

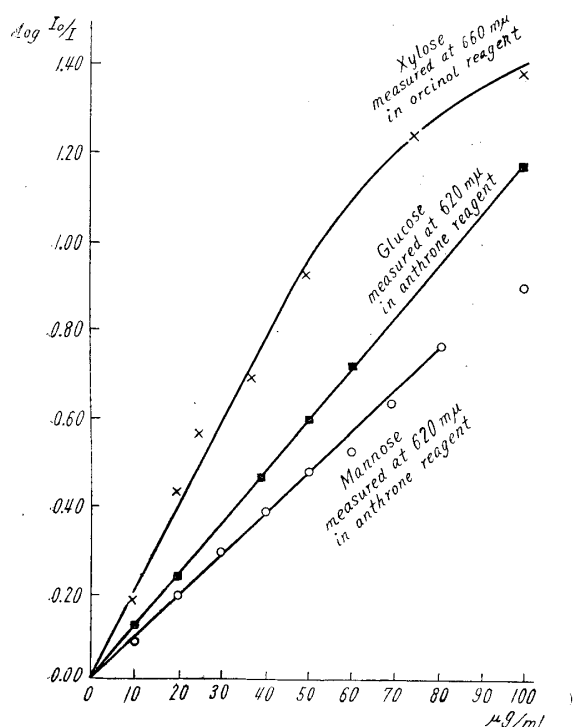


Fig. 2 Calibration Curves of Standard Sugars Determined Colorimetrically with Beckmann Spectrophotometer

如く処理した。収量2.33 g, “マンナン”, 6.9%。

#### c) キシランフラクション

セルロースフラクションの上澄に倍量の無水メタノールを加へると、キシランは白色無定形の沈澱となる。収量 280mg. 同様の操作を二回繰返して精製したものは、74.7%のペントザンを含む。このフラクションは“マンナン”を全く含まないが強いナフトレゾルシン反応を呈する。

#### γ-セルロースの分別

亜硫酸パルプから調製したγ-セルロースを用いて分別沈澱を行つた。γ-セルロースはセルロースフラクションを有しない。

#### a) “マンナン”フラクション

γ-セルロース 6.15 g から β-セルロースの場合に準じて“マンナン”フラクションを得た。しかし得られた“マンナン”の銅ナトリウム化合物の沈澱は水に可溶であり、50%醋酸で中和すると粘稠な溶液になる。之に等量のメタノールを加へると初めて無定形の沈澱として得られた。収量3.05g. β-セルロースの“マンナン”フラクションと同様、之を二回精製したものは“マンナン”50.6%を含む。その一部(100 mg)をとり市販の蟻酸と共に6時間還流加熱した後、等量の水を加へ減圧下に蟻酸を揮散させたものを  $\text{N-H}_2\text{SO}_4$  と更に1時間加熱して水解した。これを  $\text{BaCO}_3$  で中和、滲液を Amberlite IR-120 及び IR-4B で脱イオンしてペーパークロマトグラフにかけた。(β-セルロースの“マンナン”フラクション及びセルロースフ

に溶解するまで振盪する。之に 2.2N NaOH 溶液 (10 ml) を加へ、同様にして酸素を除き、室温 (10 ~ 15°C) に約15時間放置した。生成するゼラチン様の“マンナン”の銅ナトリウム化合物は遠心分離し、冷却しながら、速かに50%醋酸で微酸性にすると無定形の沈澱となる。之を遠心分離し、銅を5%メタノール・塩酸で除去し、塩酸を無水メタノールで洗い、後エーテルで二回洗滌し五酸化リン上に室温で減圧乾燥した。収量, 510 mg. 之を再び銅アンモニア溶液に溶解させ、アルカリで沈澱させる操作を更に二回繰返して精製した。このフラクションはナフトレゾルシン反応を示さず、グルコース、マンノース及びキシロース以外の糖を含まない。“マンナン”, 40.8%。

#### b) セルロースフラクション

“マンナン”を除いた上澄は50%醋酸で微酸性にすると泥状の沈澱が生ずる。之を一度銅アンモニア溶液で洗つて後、上述の



ラクシンの水解は Hägglund によるマンナンの定量法に従った。)

b) キシランフラクション

“マンナン”フラクションの上澄は50%醋酸で微酸性まで中和しても沈澱する部分が無いので之に倍量のメタノールを加へてキシランフラクションを得た。収量 2.85 g, これを銅アンモニアに溶解させ同じ操作を二回繰返して精製した。ペントザン, 75.1%, ウロン酸, 20.1%.

$\beta$ -セルロース・“マンナン”フラクションの部分加水分解

“マンナン”フラクション 100 mg を 5 ml の酸と共に試験管に入れて密封し 110°C で水解した。加水分解度及びその条件は次の如くである。N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> のとき: 30.6% (1 hr), 52.7% (8 hrs.); 蟻酸 (78%) のとき: 40.6% (5 hrs.), 66.0% (10 hrs.), 67.2% (10 hrs. 1 回精製), 67.0% (10 hrs. 2 回精製)。蟻酸を用いた場合は前述の如く N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で処理した。この場合の糖液の還元力は10時間近辺で最大となる。部分加水分解物はゼラチン状の固形物を含む懸濁液であるから遠心分離して上澄をペーパークロマトグラフによつて定量した (第3表)。不溶解物を集めて72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に溶かし完全に水解したものは大部分がグルコースであつた。

人絹用パルプの醋化分解

乾燥したパルプ20 g を粉細し、之を予め寒剤で -10°C に冷却した氷醋酸75 ml, 無水醋酸75 ml, 濃硫酸 8 ml の混液中に温度が 10°C 以上に上昇しない様に少量づつ加へ一夜 0°C に放置した。生成した餅状物は密栓して 30±2°C に保つと次第に液状を呈し褐色味を帯びる。10日後にセロビオース オクタアセテートが析出するから 0°C に放置して結晶を完成させて後之を汫別 (収量 7.15 g), 汫液は直ちに氷水中に投入, 攪拌し約2時間後, 重曹で pH 6.0 に中和した。生成する白色沈澱を汫別し完全に水洗して塩化カルシウム及び苛性ソーダ上に減圧乾燥した。これをクロロホルムに溶解し無水芒硝で脱水後汫過, クロロホルムを揮散させて得た淡黄白色粉末 (マンノース残基, 8.50%) をマグネソール・クロマトグラフィーの試料とした。

マグネソール・クロマトグラフィー

試料1 g を 30 ml のクロロホルムにとかし、之を Magnesol-Celite (5:1) (w/w) のカラム (40×170 mm) 上部に加へ、ベンゼン-*n*-ブタノール (65:1) (v/v) 1 l で展開した。展開終了後、カラムを押出し 1%KMnO<sub>4</sub> のアルカリ溶液で糖の吸着帯の位置を定め、各々を切断して糖をアセトンで溶出しアセトンを減圧下に揮散させて図1の様な3つのフラクションを得た。カラム上部に強く吸着するフラクション1については実験を行はなかつた。フラクション2はエピセロビオースを含み溶出部 (Ef) はセロビオース (1.93 g) の外にグルコース, マンノース, キシロース及び未確認の二糖類のアセテートから成る (第4表参照)。単糖類の識別はペーパークロマトグラムによつた。

Octaacetyl 4-O- $\beta$ -D-glucosyl- $\alpha$ -D-mannose の同定

フラクション2 (1.30 g) のエタノール溶液は、短針状の結晶を与える。m.p. 195~198°.

収量 291 mg. エタノールから二回再結すると m.p. 201.5~203° となり、この融点は再結を繰返しても変化しない。

この結晶の一部 (20 mg) を 0.2N ナトリウム・メチラートで脱アセチルし、N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で3時間水解して得た糖液のペーパークロマトグラムはグルコースとマンノースのスポットのみを示す。他の一部 (41 mg) をとり之を 0.4N バリウム・メチラートで脱アセチルし、少量の水を加へて後 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> でフェノールフタレインを指示薬として中和、BaSO<sub>4</sub> を汙別した透明な液を、エタノールを加へつつ減圧下にシラップ状に迄濃縮し、之を再び汉過、CaCl<sub>2</sub> 上に室温で減圧乾燥させて遊離の糖 (18 mg) を得た。之から常法に従つてマンノース・フェニールヒドラゾン (12 mg) を調製した。m.p. 186°. 汉液からグルコース・フェニールオサゾン (11mg) が生成した。m.p. 198°. これ等は何れも標準物質と混融して確認した。

4-O- $\beta$ -D-glucosyl- $\alpha$ -D-mannose の Chloro-heptaacetyl 誘導体を得る為 Brauns が試みた方法をこの結晶について行つた。22 mg の結晶を無水醋酸 (0.5 ml) に加へ之に乾燥した塩酸ガスを -20°C で30分間通じた。透明になつた溶液を密閉して一週間室温に放置した後、液を揮散させ、残留する白色粉末をエチルアセテートに溶解し石油エーテルを加へて結晶を析出させた。m.p. 162~164°. エチルアセテートに再び溶解し汉過後、再結したものは m.p. 171~172° を示す。これは Brauns<sup>14)</sup> によつて発表された値に一致する。又 201.5~203° の融点をもつこの結晶は、National Bureau of Standard から分譲された Octaacetyl 4-O- $\beta$ -D-glucosyl-D-mannose より得た  $\alpha$ -acetate と混融するとき、その融点は変らない。

### Résumé

This study is carried out to know in what state mannose residues exist in purified cellulose material.

From the results of alkali extraction of dissolving pulp, it is shown that more "mannan" reside in the lower molecular-parts than  $\alpha$ -cellulose, which however, contains about two-thirds of the original "mannan." In addition, even in  $\gamma$ -cellulose which is the "mannan" rich-part of pulp, the "mannan" content is a half of xylan.  $\beta$ - and  $\gamma$ -Cellulose are submitted to fractionations by the procedure of Hess and Lüdtké. The refined "mannan" fractions are accompanied with a large amount of glucose residues in both of the case, while cellulose and xylan fractions are isolated with satisfactory results. Ratios of mannose to glucose are 1 : 1.5 and 1 : 1 in the "mannan" fractions of  $\beta$ - and  $\gamma$ -cellulose respectively, which are invariable throughout the fractionation process. The former shows a remarkable resistance to acid hydrolysis and its copper complex is insoluble in water as in the case of cellulose fraction. On the other hand, the latter which is easily hydrolyzable with formic acid produces the water-soluble copper complex as well as xylan fraction in the fractionation process described above. It seemed that, in "mannan" fraction obtained from  $\gamma$ -cellulose which fails in cellulose fraction, mannose residues combine to glucose and form glucomannan, since polymer-homologous series of cellulose is not easily soluble in cold water even at degree

of polymerisation of 6. From the result of partial hydrolysis the "mannan" fraction prepared from  $\beta$ -cellulose is thought to consist of glucomannan (2/3) and degraded cellulose parts, which is adsorbed presumably to glucomannan along with trace of xylan. To obtain a proof of the existence of glucose-mannose linkages in dissolving pulp, the disaccharides consisting of the two components are inquired into the acetolyzate of the dissolving pulp using the Wolfrom's technique. Octaacetyl 4-O- $\beta$ -D-glucosyl- $\alpha$ -D-mannose is isolated in about 3 % yield on the acetolyzate, from which is removed crystalline cellobiose octaacetate produced from the acetolysis of the pulp (see Fig. 1 and Table 4). This fact indicates that considerable amounts of mannose residues in purified cellulose materials exists in the combined form to glucose residues, whose origin is, however, remains unconfirmed. The relation between Timell's glucomannan and that described herein is discussed in brief.

文 献

- 1) H. W. Steinmann and B. B. White, TAPPI, **37**, 225 (1954).
- 2) L. E. Wise, J. W. Green and R. Ritterhouse, TAPPI, **32**, 355 (1947).
- 3) K. E. Bradway, TAPPI, **37**, 440 (1954).
- 4) H. Engelmann, Das Papier, **5**, 149 (1951).
- 5) E. C. Sherrard and G. W. Blanco, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1008 (1923).
- 6) R. L. Whistler and L. L. Smart, "Polysaccharide Chemistry", p. 154 Academic Press, New York (1953).
- 7) L. E. Wise and I. K. Ratiff, Arch. Biochem., **19**, 292 (1948).
- 8) K. Hess und M. Lüdtke, Ann., **466**, 18 (1928).
- 9) H. Huseman, J. prak. Chem., **155**, 13 (1940).
- 10) A. P. Yundt, J. Am. Chem. Soc., **71**, 757 (1949) : TAPPI, **34**, 94 (1951).
- 11) B. G. Rånby, Svensk Papperstidn., **55**, 115 (1952).
- 12) R. Willstätter und L. Zechmeister, Ber., **62**, 722 (1929).
- 13) W. H. McNeely, W. W. Binkley and M. L. Wolfrom, J. Am. Chem. Soc., **67**, 527 (1945).
- 14) D. H. Brauns, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2787 (1926).
- 15) A. Anthis, TAPPI, **39**, 401 (1956).
- 16) T. E. Timell and A. Tyminski, TAPPI, **40**, 519 (1957).
- 17) R. Dreywood, Ind. Eng. Chem. Anal. ed., **18**, 499 (1946).
- 18) A. H. Brown, Arch. Biochem., **11**, 269 (1946).
- 19) B. L. Browning, TAPPI, **32**, 119 (1949).
- 20) J. L. Baker, Biochem. J., **14**, 754 (1920).
- 21) J. H. C. Smith and W. G. Young, J. Biol. Chem., **75**, 289 (1927).
- 22) E. E. Dickey and M. L. Wolfrom, J. Am. Chem. Soc., **71**, 825 (1949).